

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

45/68 (C) Derwent  
AN - 1993-410911 [51]  
XA - C1993-183200  
TI - Moisture-curable polyurethane compsns. - by reacting mixt. of poly:ol(s), poly:isocyanate(s), curing agent and monofunctional cpds.  
DC - A25 A88 A95  
PA - (LEGR-) LEGRIS KK  
- (NITO-) NIPPON TOKUZAI KK  
NP - 1  
NC - 1  
PN - JP05310882 A 19931122 DW1993-51 C08G-018/65 5p \*  
AP: 1991JP-0273573 19910926  
PR - 1991JP-0273573 19910926  
AB - JP05310882 A  
Moulding polyurethane compsns. comprising of feeding a mixt. comprised of (a) polyols, (b) polyisocyanates and (c) a curing agent (or a chain extenders), into a mould and reacting the mixt. The improvement is that (d) monofunctional cpds. are fed in the reaction mixt.  
- The monofunctional cpd. (d) includes monoisocyanates or cpds. having active hydrogen. The cpd. (2) includes butanol, pentanol, nonyl alcohol, myristyl alcohol, butylamine, pentylamine, laurylamine, polymerdiol of which one OH gp. is esterified, or polycaprolactone obtd. by reacting caprolactone in presence of monoalcohol. the cpd. (1) includes cpds. having NCO gps. obtd. from the cpd. (2) the content of the (d) ranges 5-50 wt.% based on the reaction mixt.  
- USE/ADVANTAGE - The polyurethane articles having lower hardness and good mechanical strength are obtd. from the reaction mixt. efficiently. the mixt. gives articles e.g. gaskets, belts, gears, tyres or rollers, and sealing materials.  
- In an example, 100 pts.wt. of polyesterpolyols (adipate type) and 41 pts.wt. of MDI are mixed (NCO/OH = 1.06). a mixt. kept at 110 deg.C comprising 3 pts.wt. of 3,3'-dichloro -4,4-diamino diphenylethane and 10 pts.wt. of mono-functional cpds. (polyester having OH gps. at one end of the polymer chain obtd. from lactone) are added and agitated for few mins. The mixt. is fed in a mould treated with silicone previously and heated at 100-130 deg. C for 2 mins. The article is post-cured for 10-15 hrs. The article had a hardness of 67 (JIS A) tensile strength at 330 kg/cm<sup>2</sup> and elongation = 650%.  
(Dwg.0/0)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-310882

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 18/65	N E S	8620-4 J		
18/30	N D Q	8620-4 J		
18/71	N F E	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-273573

(22)出願日 平成3年(1991)9月26日

(71)出願人 000139182  
株式会社レグルス  
埼玉県川越市菅間229-1  
(71)出願人 591234215  
日本特材株式会社  
東京都大田区矢口2-31-15  
(72)発明者 鳥居 秀康  
埼玉県川越市菅間229-1 株式会社レグルス内  
(72)発明者 松島 龍雄  
東京都大田区矢口2-31-15 日本特材株式会社内  
(74)代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54)【発明の名称】 ポリウレタン成形方法

(57)【要約】

【目的】 従来技術の問題点を解決し、強度が大であるにも係らず、非常にソフト(低硬度)であり、且つ可塑剤のブリードアウトの問題がないポリウレタンエラストマー成形物を提供すること。

【構成】 ポリオール成分、ポリイソシアネート成分及び架橋剤(鎖伸長剤)を、型中において反応及び硬化させるポリウレタン成形方法において、上記成分に加えて単官能化合物を存在させることを特徴とするポリウレタン成形方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオール成分、ポリイソシアネート成分及び架橋剤(鎖伸長剤)を、型中において反応及び硬化させるポリウレタン成形方法において、上記成分に加えて単官能化合物を存在させることを特徴とするポリウレタン成形方法。

【請求項2】 単官能化合物が、活性水素含有化合物及び/又はモノイソシアネート化合物である請求項1に記載のポリウレタン成形方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリウレタン成形方法に関し、更に詳しくはソフト(低硬度)であるにも係らず、強度の大なるポリウレタンエラストマー成形物の提供を目的とする。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、熱硬化性ポリウレタンエラストマー成形物は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを型中で架橋剤によって硬化させる、所謂注型方法によって成形されている。成形方法としては、主にワンショット法及びプレポリマー法が広く使用されている。上記の如きポリウレタンエラストマーの注型方法は、優れた物性を有する成形物を、簡単な設備で且つ安価に製造することが出来るという利点があり、その成形物は、例えば、シール、ガスケット、ベルト、ブッシュ、パッキン、ギヤ、靴底、シーリング剤、印刷ロール、紙送りロール、ソリッドタイヤ等の広汎な用途において使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとしている問題点】 注型ポリウレタンエラストマー成形物は、以上の如く広汎な用途に使用されているが、例えば、各種印刷機の印刷ロール、各種複写機やプリンター等の紙送りローラー等の如く、非常にソフトな物性が要求される用途においては十分な強度が得られないという問題点がある。この様な問題点を解決する方法として、注型時に架橋密度或はハードセグメントの割合を高くして強度を高め、一方、DOP、DNP、DBP等の塩化ビニル樹脂用の可塑剤を比較的多量に包含させて、成形物をソフトに仕上げる方法があるが、この場合には、可塑剤使用による種々の問題、例えば、可塑剤のブリードアウトや揮発に基づく接触物の汚染や、硬度の経時変化といった種々の問題が発生している。又、別の方針としては、架橋剤の使用量を低下させて、ウレタン結合や尿素結合の量を低下させる方法もあるが、この場合には、得られる成形物の特に引っ張り強度や引き裂き強度等が不十分になるという問題がある。従って、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、強度が大であるにも係らず、非常にソフト(低硬度)であり、且つ可塑剤のブリードアウトの問題がないポリウレタンエラストマー成形物を提供することであ

10

20

30

40

る。

## 【0004】

【問題点を解決する為の手段】 上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、ポリオール成分、ポリイソシアネート成分及び架橋剤(鎖伸長剤)を、型中において反応及び硬化させるポリウレタン成形方法において、上記成分に加えて単官能化合物を存在させることを特徴とするポリウレタン成形方法である。

## 【0005】

【作用】 ポリウレタンエラストマーを注型によって成形する際、注型原料に単官能化合物を添加して注型することによって、強度が大であるにも係らず、非常にソフト(低硬度)であり、且つ可塑剤のブリードアウトの問題がないポリウレタンエラストマー成形物を提供することが出来る。この様な作用は単官能化合物がポリウレタン主鎖にペンドントとして結合しているか、或いはポリウレタンと同様な性質を有し、ポリウレタンと十分に相溶している為と考えられる。

## 【0006】

【好ましい実施態様】 次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。本発明の成形方法自体は、従来のポリウレタンエラストマーの注型方法と同様でよく、例えば、ワンショット法及びプレポリマー法の両方がそのまま使用出来る。又、主原料である各反応成分も従来公知の成分でよい。例えば、ポリウレタンエラストマーのソフトセグメントを構成するポリオール成分としては、PEA、PBA、PDEA、PHA等のポリエステルポリオール、或はこれらのアジペートの共重合ポリエステルや、TMPの様な3官能又はそれ以上の単分子ポリオールで分歧させたポリエステルアジペート等、更には酸成分にフタル酸等の芳香族酸やコハク酸等の特殊な2塩基酸を用いたポリエステル等が挙げられる。その他、PCLの様なAA型ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリエステルポリオール等も使用される。

【0007】 又、ポリエーテルポリオールとしては、PPG、PTMG、EO/PO変性PTMG等が使用され、又、ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとの混合物、ポリエーテルエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール等も使用することが出来る。一方、ポリイソシアネート成分としては、TDI、4,4'-MDI、1,5-NDI、3,3'-TODI、1,6-HDI、IPDI、XDI、PPDI、CHDI等の汎用のポリイソシアネートが使用される。又、架橋剤(鎖延長剤)としては、1,4-ブタンジオールの様な単分子グリコールやTMPの様な単分子ポリオール、ハイドロキノンジエチロールエーテル等の単分子ポリオール、好ましくは3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MOCA)、メチレンジアニリン/食塩錯体、1,2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、トリメチレングリコール-ジ-p-アミ

ノベンゾエート、ジ(メチルチオ)ートルエンジアミン等のポリアミンが使用される。

【0008】本発明で使用し、本発明を主として特徴づける単官能化合物とは、単官能活性水素化合物及び/又はモノイソシアネートであり、前者の例としては、アルコール、モノアミンが挙げられ、アルコールとしては、ブタノール、ペンタノール、カブロイルアルコール、カブリリルアルコール、ノニルアルコール、カブリルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、sec-ブタノール、ペンタン2-オール、ヘキサン2-オール、ヘプタン2-オール、オクタン2-オール、ノナン2-オール、デカン2-オール、ウンデカン2-オール、トリデカン-2オール、テトラデカン2-オール、ペンタデカン2-オール、ヘキサデカン-2-オール等の炭素数4以上の1級~3級アルコールが挙げられる。モノアミンとしては、ブチルアミン、ベンチルアミン、ヘキシルアミン、イソヘキシルアミン、ヘプチルアミン、2-ヘプチルアミン、オクチルアミン、2-オクチルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ラウリルアミン、セチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、N-メチルヘキシルアミン、N-メチルオクチルアミン、N-メチルラウルルアミン等の第1~2級アミンが挙げられる。更に前記ポリマー一方の水酸基を任意の酸でエステル化した片末端封鎖ジオールや、モノアルコールを開環重合開始剤として得られるポリカプロラクトン等も使用することが出来、これらの化合物の分子量は500~4,000程度がのものが好適である。

【0009】モノイソシアネート化合物としては、前記のアミンをイソシアネート化したもの、前記のポリイソシアネートを前記のアルコールやアミンと反応させて、イソシアネート基を1個としたもの等が挙げられる。以上の如き単官能化合物は単独でも混合物としても使用することが出来、又、使用量としては、注型エラストマーの全成分に対して、その5~50重量%、好ましくは5~15重量%の量である。使用量が少なすぎると本発明の効果、即ちソフト化が不十分であり、一方、多すぎると得られる成形物の強度が低下する。又、上記の如き単官能化合物は、前記架橋剤(又は鎖伸長剤)をジアミンとした場合には、アルコール(片末端OH化ポリオール)を使用することが好ましく、又、前記架橋剤(又は鎖伸長剤)を単分子ポリオールとした場合には、モノイソシアネート化合物を使用することが好ましい。この様な組み合わせとすることによって、得られるポリウレタ

ン中のウレタン結合、尿素結合等をあまり低下させることなく、ポリウレタンをソフト化することが出来る。

【0010】本発明方法は上記の如き各成分を使用することを特徴とし、成形方法自体及びポリオール、ジイソシアネート及び架橋剤(鎖伸長剤)の使用比率等は従来の成形方法及び配合と同様でよい。例えば、ワンショット法では、全ての反応原料を一度に混合器中に加えて混合攪拌した後、型に注型し一次硬化させて反応をほぼ完了させた後離型し、その後必要に応じて二次硬化させる。又、プレポリマー法を採用する場合には、ポリオールとジイソシアネートとを予め反応させてプレポリマーとし、このプレポリマーに他の不足原料を混合して最終的に反応硬化を完了させる。この場合、一般に化学量論的に過剰のジイソシアネートとポリオールとを反応させてNCO末端プレポリマーを合成し、次の工程で架橋剤(又は鎖伸長剤)及び前記の単官能化合物を添加して反応硬化させることが好ましい。このプレポリマー法においては、前記単官能化合物をプレポリマーの製造時に添加すると、反応のバランスが崩れ、得られる成形物の強度が不十分になる場合があるので好ましくない。以上の如くして得られる本発明の注型ポリウレタンエラストマー成形物は、十分な強度と優れた柔軟性(ソフト感)とを有しており、特にソフト感と耐久性が要求される用途、例えば、各種のシーリング剤、印刷ロール、紙送りロール等に有用である。

#### 【0011】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中部又は%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

#### 実施例1及び比較例1~2

下記表1の成分組成において、80℃で脱水及び脱泡したポリエステルポリオール及びジイソシアネート(NCO=1.06)を乾燥室素雰囲気中で混合及び反応させ、攪拌しながらこの中に、110℃に加熱した架橋剤(及び単官能化合物)を添加して数分間攪拌混合後、100~130℃のシリコン処理した型に反応液を注入し、反応液が安定なゴム状になる迄100~130℃で約20分間熟成し、離型後10~15時間二次硬化させて架橋反応を完了させ、本発明及び比較例のポリウレタンエラストマー成形物を得た。得られた成形物の硬度(JISA)、引っ張り強さ(Kg/cm<sup>2</sup>)及び伸び(%)は下記表1の通りであった。

#### 【0012】

【表1】

原料成分	実施例1	比較例1	比較例2
アジペートタイプポリエステルポリオール (OH値=56)	100部	100部	100部
MDI	41部	40部	30部
架橋剤 (MOCA)	3部	3部	1.7部
単官能化合物 [(片末端OHラクトンポリエス テル (OH値=_____)]	10部	0部	0部
成形物の物性	実施例1	比較例1	比較例2
硬度 (JIS A)	67	82	66
引っ張り強さ (Kg/cm <sup>2</sup> )	330	340	210
伸び (%)	650	600	750

上記表1の結果によれば、本発明（実施例1）の成形物は、比較例1に比べて硬度が著しく低下しているにも係らず、引っ張り強さは殆ど低下していない。又、架橋剤の使用量を少なくした比較例2と比べると硬度は変わらないが、引っ張り強さが顕著に向かっている。

【0013】実施例2及び比較例3

下記表2の成分組成において、80℃で脱水及び脱泡したアジブレンL-100及びMOCA（及び単官能化合物）を乾燥空素雰囲気中で混合及び反応させ、100～130℃のシリコン処理した型に反応液を注入し、反応\*

\*液が安定なゴム状になる迄100～130℃で約20分間熟成し、離型後10～15時間二次硬化させて架橋反応を完了させ、本発明及び比較例のポリウレタンエラストマー成形物を得た。得られた成形物の硬度（JIS A）、引っ張り強さ（Kg/cm<sup>2</sup>）、伸び（%）及び引き裂き強さ（Kg/cm）は下記表2の通りであつた。

【0014】

【表2】

原料成分	実施例2	比較例3
アジブレンL-100 (NCO% = 4)	100部	100部
架橋剤 (MOCA)	10.3部	12.9部
単官能化合物 [片末端OH-PTMG (分子量2,000)]	20部	0部
成形物の物性	実施例2	比較例3
硬度 (JIS A)	75	90
引っ張り強さ (Kg/cm <sup>2</sup> )	290	320
伸び (%)	650	450
引き裂き強さ (Kg/cm)	13	13

アジブレンL-100 : TDIとPTMGとの反応による末端NCOプレポリマー

上記表2の結果によれば、本発明（実施例2）の成形物は、比較例3に比べて硬度が著しく低下しているにも係らず、引っ張り強さの低下は少ない。

【0015】実施例3及び比較例4

下記表3の成分組成において、70～80℃に予熱したNCOプレポリマーに、110℃に加熱したMOCA（及び単官能化合物）を乾燥空素雰囲気中で混合及び反応させ、脱泡後に100～130℃のシリコン処理した型に反応液を注入し、反応液が安定なゴム状になる迄150～130℃で約20分間熟成し、離型後10～15

時間二次硬化させて架橋反応を完了させ、本発明及び比較例のポリウレタンエラストマー成形物を得た。得られた成形物の硬度 (J I S A) 、引っ張り強さ (K g / c m<sup>2</sup>) 、伸び (%) 及び引き裂き強さ (K g / c m) は\*

\*下記表 3 の通りであった。

【0016】

【表3】

原料成分	実施例3	比較例4
アジペートタイプポリエステルポリオール / TDI末端NCOプレポリマー (NCO% = 2.1)	100部	100部
架橋剤 (MOCA)	5.3部	5.3部
单官能化合物 (オクチルアルコール)	10部	0部
成形物の物性	実施例3	比較例4
硬度 (JIS A)	63	70
引っ張り強さ (Kg/cm <sup>2</sup> )	300	310
伸び (%)	850	750
引き裂き強さ (Kg/cm)	50	55

上記表 3 の結果によれば、本発明 (実施例 3) の成形物は、比較例 4 に比べて硬度が著しく低下しているにも係らず、引っ張り強さの低下は少ない。

【0017】

【効果】 以上の如き本発明によれば、強度が大であるに

も係らず、非常にソフト (低硬度) であり、又、使用した单官能化合物は成形物の表面からブリードアウトすることがない注型ポリウレタンエラストマー成形物が提供される。